



УДК 669.713.7.051, 620.22:621.763

<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-697-708>

Использование кека выщелачивания от переработки огнеупорной футеровки демонтированных электролизеров в производстве цемента*

Алексей Анатольевич Петровский¹, Нина Владимировна Немчинова²,
Андрей Александрович Тютрин³, Наталья Алексеевна Корепина⁴

¹⁻⁴Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

¹beginmotus@mail.ru

²ninavn@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

³an.tu@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

⁴cosmir@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1572-8427>

Резюме. Цель – определение оптимального количества добавки в шихту кека выщелачивания (продукта гидрометаллургической обработки огнеупорной отработанной части футеровки алюминиевых электролизеров) и подбор параметров получения цементного клинкера из полученной сырьевой шихты. Анализ кека выщелачивания осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного методов анализа. Содержание компонентов в шихте рассчитывалось по традиционной методике путем задания значений коэффициента насыщения и силикатного модуля. Показано, что в результате водной обработки огнеупорной части демонтированной футеровки в раствор переходят фторсодержащие соединения, что позволяет в дальнейшем получать криолит для использования в процессе электролиза. Твердый остаток от выщелачивания (кек) с минимальным содержанием щелочей и фтора рекомендовано использовать в качестве добавки в шихту для производства цемента. Проведены эксперименты по составлению собственной композиции сырьевой шихты (с добавкой кека выщелачивания) и ее обжигу в камерной печи типа СНОЛ 12/16 (Россия) для получения цементного клинкера. По результатам проведенных экспериментов по получению портландцемента по традиционной обжиговой технологии определено предельное содержание оксидов щелочных металлов (не выше 4,5% масс. в пересчете на Na₂O) в кеке выщелачивания; установлено оптимальное содержание данной добавки в шихте – от 5 до 12% в зависимости от химического состава применяемой для получения цемента извести. Для повышения силикатной составляющей в качестве корректирующей добавки использовался микрокремнезем (с содержанием SiO₂ в среднем 92% масс.) – пыль системы газоочистки производства кристаллического кремния АО «Кремний» ОК «РУСАЛ» (г. Шелехов, Иркутская обл.). Полученное соотношение кека выщелачивания и микрокремнезема в шихте составило 3:4. В лабораторных условиях получен цемент, соответствующий марке ПЦ-300. Таким образом, предложено использовать кек от выщелачивания огнеупорной части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров в производстве цементного клинкера.

Ключевые слова: производство алюминия, электролизер, катодное устройство, отработанная огнеупорная футеровка, кек выщелачивания, цементный клинкер

Финансирование: Исследования выполнялись при финансовой поддержке НИР № 14.577.21.0190 на основании соглашения о предоставлении субсидии и НИР № 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания (Министерство образования и науки Российской Федерации).

Для цитирования: Петровский А. А., Немчинова Н. В., Тютрин А. А., Корепина Н. А. Использование кека выщелачивания от переработки огнеупорной футеровки демонтированных электролизеров в производстве цемента // iPolytech Journal. 2022. Т. 26. № 4. С. 697–708. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-697-708>.

*Перевод статьи: Petrovskiy A. A., Nemchinova N. V., Tyutrin A. A., Korepina N. A. Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production. In: International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Series: Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). Publications. 2019;1:465-470. <https://doi.org/10.2991/isees-19.2019.91>. Публикуется с разрешения авторов.

Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production

Alexey A. Petrovskiy¹, Nina V. Nemchinova^{2✉},
Andrey A. Tyutrin³, Natalia A. Korepina⁴

¹⁻⁴Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

¹begimotus@mail.ru

²ninavn@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

³an.tu@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

⁴cosmir@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1572-8427>

Abstract. A hydrometallurgical technology has been proposed for processing the refractory part of the lining of aluminium production electrolyzers dismantled and disabled for overhaul. Fluorine-containing compounds are transferred to the solution, which allows obtaining cryolite for being used in the electrolysis process. It is recommended to use solid residue from leaching (cake) with a minimum content of alkalis and fluorine as an additive to the mixture for cement production. According to the results of experiments on obtaining portland cement by traditional firing technology, the limiting content of alkali metal oxides (not higher than 4.5% by weight, calculated as Na₂O) in the leaching cake was determined, the optimum content of this additive in the charge is from 5 to 12% depending on chemical composition of lime used.

Keywords: aluminium production, electrolyser, cathode lining, spent firebrick lining, leaching cake, cement clinker

Funding: The studies were carried out with the financial support of research work No. 14.577.21.0190 on the basis of the grant agreement and research work No. 11.7210.2017/8.9 within the framework of a state task (Ministry of Education and Science of the Russian Federation).

For citation: Petrovskiy A. A., Nemchinova N. V., Tyutrin A. A., Korepina N. A. Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production. *iPolytech Journal*. 2022;26(4):697-708. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-697-708>.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевая промышленность является крупнейшей отраслью цветной металлургии. Основным промышленным способом производства первичного алюминия считается электролиз криолит-глиноземных расплавов (способ Эру-Холла) [1, 2]. Одним из недостатков данной технологии является образование большого количества твердых техногенных продуктов (угольная пена, хвосты флотации, глиноземные сметки) [3–5]. В настоящее время основным видом твердого техногенного сырья при производстве алюминия выступают материалы демонтажа катодного устройства электролизеров – отработанная футеровка (ОФ), которая насыщается компонентами электролита в течение всего срока эксплуатации. Ежегодно в России образуется до 130 тыс. т футеровки демонтированных и отключенных на капитальный ремонт электролизеров, которая хранится на открытых полигонах, взаимодействует с водой и воздухом, образуя щелочные фторсодержащие растворы и другие токсичные со-

единения. В связи с этим разработка технологии переработки фторсодержащих, в частности, огнеупорных материалов демонтажа электролизеров с целью извлечения фтористых солей для возврата их в процесс электролиза криолит-глиноземных расплавов является актуальной задачей [6, 7].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Катодное устройство электролизера, используемого для получения первичного алюминия, представляет собой футерованную ванну, предназначенную для удержания расплава и катодного металла в течение всего срока эксплуатации ванны [8]. Конструктивно катод нового электролизера состоит из следующих основных частей:

- катодного кожуха в виде прямоугольной емкости с прямыми или наклонными бортами;

- подовых углеродных токопроводящих блоков с металлическими токоведущими стержнями (блумами) и бортовых блоков из углеродистых или карбидкремниевых мате-

риалов, составляющих внешнюю часть футеровки катода и непосредственно контактирующих с расплавом;

– огнеупорной (теплоизоляционной) футеровки.

Огнеупорная часть футеровки катода электролизера состоит из слоя огнеупорных материалов или сухих барьерных смесей, располагающихся под угольными блоками, слоя теплоизоляционных материалов (на основе диатомита, перлита или вермикулита) и выравнивающего слоя из порошкообразного огнеупорного материала (чаще всего шамотной крупки) [9].

Огнеупорная футеровка состоит из природных неорганических материалов (на основе алюмосиликатных кирпичей) и имеет двойное назначение: противостоять химическому и физическому воздействию электролита и теплоизолировать ванну, но между ними имеются существенные различия. Огнеупорные кирпичи имеют плотность, как правило, более 1 г/см^3 и в целом более устойчивы к воздействию компонентов расплава, но у них наименее выраженные теплоизоляционные свойства, чем у материалов с малой плотностью ($0,35\text{--}0,8 \text{ г/см}^3$), которые имеют более низкие показатели химической и физической стойкости. В качестве огнеупорных материалов применяют кирпич с высоким содержанием глинозема, то есть глинозем-кремнеземные огнеупоры (шамот), состоящие в основном из муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) и наиболее устойчивые к воздействию компонентов расплава [9]. В качестве теплоизоляционных материалов широко применяются диатомитовые кирпичи марок ПД-350, ПД-400, Д-500 [10] и вермикулит различного состава [11].

Основным назначением теплоизоляционной составляющей огнеупорной ОФ является снижение потерь тепла в окружающую среду и, как следствие, снижение расхода электроэнергии на производство алюминия. Кроме этого, правильное устройство теплоизоляционной части огнеупорной футеровки позволяет поддерживать необходимую температуру расплава и элементов стального кожуха для работы электролизера в оптимальном режиме, увеличивая срок службы ванны.

В результате тепловых и электрохимических факторов с компонентами отработанной футеровки взаимодействуют пары натрия и электролита. Как известно, электролит, используемый при получении алюминия способом Эру – Холла, состоит из криолита, глинозема и корректирующих добавок – фтористого алюминия и фторида кальция. В процессе электролиза происходит пропитка катодной футеровки фтористыми солями, металлическим алюминием и растворенными в электролите газами, при этом возникают сложные физико-химические превращения. Так, катодная футеровка электролизера средней мощности ($150\text{--}160 \text{ кА}$) при отключении на капитальный ремонт может содержать до 5 т фтора [12].

Основным механизмом попадания фтористых солей натрия к огнеупорному слою является капиллярное течение электролита по проницаемым порам подовых угольных блоков, межблочных и периферийных швов, заполненных подовой массой. Это обусловлено тем, что при температурах электролиза вязкость электролита (от $2,5$ до $3,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) соизмерима с вязкостью воды ($1,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). На практике к основной причине проникновения солей к огнеупорной футеровке добавляются протечи электролита в зазоры, трещины и другие дефекты подины, возникающие при ее обжиге при пуске электролизера. В процессе эксплуатации электролизера при высоких температурах в огнеупорную часть футеровки проникает электролит, содержащий 40–50% фтора и до 30% натрия, за счет чего происходит расплавление шамотного кирпича с образованием линз и разрушения части кирпичей фтористыми солями [13].

В настоящее время известны методы переработки углеродсодержащей части отработанной футеровки, наиболее пропитанной компонентами электролита, с целью получения фтористых солей для их использования в процессе электролиза [14, 15]. Исследований по эффективной переработке огнеупорной части отработанной футеровки с целью получения криолита (для его использования в процессе электролиза) и твердого остатка, возможного для реализации сторонним потребителям, практически нет. В связи с этим

целью наших исследований явилось получение кека выщелачивания от гидрометаллургической переработки огнеупорной футеровки, пригодного для производства цементного клинкера.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отработанная огнеупорная часть по внешнему виду и составу разделяется на четыре части: слой под блоками (линза и прореагировавший с компонентами электролита кирпич), неповрежденный шамотный кирпич, теплоизоляция (диатомит, вермикулит или перлит) и шамотная засыпка. Слой под блоками образован электролитом, проникшим через подину и растворившим часть шамотного кирпича. Он представляет собой монолит серого, светло-серого и желтого цвета с вкраплениями конгломератов составляющих электролита: криолита Na_3AlF_6 , хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, глинозема Al_2O_3 . Эта часть неуглеродной футеровки наиболее богата фтором и натрием. Вторая часть – непрореагировавший с электролитом и натрием шамотный кирпич. Значительная часть кирпича обычно бывает не разрушена и содержит 0,2–1,5% фтора. Это связано со стойкостью шамота к парам фтора. Третья часть – теплоизоляционные материалы, содержащие до 7% фтора, что обусловлено их пористой структурой и высокой удельной поверхностью. Четвертая часть – шамотная засыпка, которая в большинстве случаев остается неизменной [9].

По различным литературным данным [16–18] огнеупорная часть ОФ содержит муллит, фторид натрия NaF , криолит, хиолит, оксид кремния SiO_2 (в виде кристобалита, кварца, тридимита), фторид кальция CaF_2 , оксид алюминия, оксид железа Fe_2O_3 , нефелин NaAlSiO_4 и альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Установлено [19, 20], что из образующихся алюмосиликатов натрия при избытке глинозема в огнеупоре преобладает нефелин, а при избытке кремнезема – альбит.

Средний химический состав огнеупорной части отработанной футеровки по данным разных исследователей [18, 21, 22] значительно различается, % масс., соответственно: С – от 0,1 до 6; F – от 5 до 15; Al – от 10 до 18; Na – от 5 до 15; Ca – от 0,5 до 1,0; Si –

от 10 до 30; Mg – от 0,2 до 1,0; Fe – от 1,0 до 2,0; прочие – от 35 до 45. Прочие представлены в основном кислородом. Различия в химическом составе связаны с тем, что де-струкция огнеупорной данного вида техно-генного сырья для каждого электролизера индивидуальна.

Нами были отобраны пробы огнеупорной части продукта демонтажа отключенного на капитальный ремонт электролизера ПАО «РУСАЛ Красноярск» компании РУСАЛ (г. Красноярск). Общий вид отработанной огнеупорной футеровки представлен на рис. 1.



Рис. 1. Демонтированная огнеупорная часть отработанной футеровки электролизера
Fig. 1. Dismantled refractory part of electrolyzer's spent lining

Демонтаж проводился на участках выбойки в цехах капитального ремонта электролизеров по «мокрой» технологии. Эта технология заключается в том, что после извлечения кускового электролита для ускорения охлаждения катода и облегчения демонтажных работ в ванну заливают воду, которая вступает в химическое взаимодействие с электролитом, карбидом алюминия, с внедрившимся в угольную футеровку натрием, что приводит к разбуханию и разрушению футеровки. При этом образуются солевые шлаки, из которых возможно получение фтористых солей [23]. Далее образцы подвергались измельчению в дробилке типа СМД-108 (производство Россия). Химический состав исследуемых образцов (по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на спектрометре S8 TIGER компании Bruker

Таблица 1. Химический состав составляющих огнеупорной части отработанной футеровки
Table 1. Chemical composition of the components of the refractory part of the finished layer

Составляющие отработанной футеровки	Содержание, % масс.									
	C	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K	Прочие*
Прореагировавший с электролитом шамот	3,20	20,60	17,20	0,12	16,30	16,80	0,70	0,70	0,90	23,48
Первый слой шамота	2,80	12,80	19,10	0,14	16,00	19,50	0,90	1,50	0,70	26,56
Второй слой шамота	0,00	1,30	3,60	0,23	16,50	26,10	0,27	0,78	0,44	50,78
Третий слой шамота	0,00	0,20	2,20	0,30	16,50	26,90	0,68	1,90	0,44	50,88
Диатомит	0,00	6,90	3,00	8,40	4,50	22,40	0,47	7,20	3,00	44,13

*Прочие представлены в основном кислородом в виде Al_2O_3 , Si.

(Германия), оснащенном программным обеспечением SPECTRAplus и QUANT EXPRESS), приведен в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, слой под угольными блоками (прореагировавший с электролитом шамот и первый слой шамота) представляет собой разложившийся под действием проникшего расплава электролита шамотный кирпич и содержит натрий, алюминий, фтор и кремний. Вторая часть – шамотный кирпич (второй и третий слой шамота). Значительная часть кирпича остается неразрушенной и содержит незначительное количество фтора – 0,2–1,3%. Это связано со стойкостью шамота к проникновению фтора. Третья часть – теплоизоляция (диатомит) – содержит 6,9% фтора, что обусловлено, как указано выше, пористой структурой материала.

Основные фазы, зафиксированные в исследуемых образцах техногенной огнеупорной отработанной футеровки методом рентгеноструктурного анализа, выполненного с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония), следующие: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, NaF, Na_3AlF_6 , $Na_5Al_3F_{14}$, SiO_2 (в виде кристобалита, кварца, тридимита), CaF_2 , Al_2O_3 , $NaAlSiO_4$, $NaAlSi_3O_8$.

Фтор в огнеупорной отработанной футеровке присутствует в виде четырех соединений: NaF, Na_3AlF_6 , $Na_5Al_3F_{14}$, CaF_2 ; на долю фторида натрия приходится более 50% всего фтора. Алюмосиликаты, фторид кальция и оксид алюминия практически нерастворимы в воде, криолит и хиолит малорастворимы, однако NaF растворяется практически полностью до достижения предела растворимости в данной водно-солевой системе. Таким об-

разом, при водной обработке данных фторсодержащих огнеупорных материалов может быть извлечена большая часть фтора при растворении NaF. Криолит, хиолит и фторид кальция при водном выщелачивании практически полностью остаются в кеке.

В результате исследований состава и свойств составляющих огнеупорной отработанной футеровки возникла необходимость изучения комплекса вопросов ее переработки, а именно: изучение влияния основных параметров выщелачивания фтора из данного техногенного сырья с переводом в раствор фторида натрия и получение кремнеземсодержащего кека, пригодного для дальнейшего использования в строительной индустрии – производстве цементного клинкера.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

Как следует из приведенных выше данных, при водном выщелачивании весь NaF, содержащийся в изучаемой пробе, переходит в раствор. В кек выщелачивания отсутствует NaF, что свидетельствует о том, что при данных условиях гидрометаллургической переработки огнеупорной отработанной футеровки он перешел в раствор полностью. Процесс обработки измельченной пробы огнеупорной отработанной футеровки проводили дистиллированной водой либо солевыми растворами, моделирующими растворы газочистки, образующиеся в технологическом процессе, нагретыми до определенной температуры во фторопластовом стакане, помещенном в жидкостной термостат TERMEX M01. Перемешивание осуществлялось с использованием верхнеприводной лаборатор-

ной мешалки BIOSAN MM-1000 с двупластной насадкой. Частота вращения устанавливалась на уровне 800 мин^{-1} (окружная скорость – $0,2 \text{ м/с}$), то есть перемешивание было достаточно интенсивным, и распределение твердых частиц в объеме реактора оказывалось наиболее равномерным. Параметры процесса: Ж:Т = 7–11:1, температура выщелачивания – $60\text{--}80^\circ\text{C}$, продолжительность выщелачивания составила 360 мин. По истечении заданного времени пульпу фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента». В растворе выщелачивания определяли величину pH и концентрации фторида, карбоната и бикарбоната натрия. Для определения степени извлечения фтора использовали данные по его содержанию в исходной пробе, кеке и растворе после выщелачивания. Для этого пробы исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного (РФА) и рентгеноструктурного методов анализа.

Твердый остаток (кек) от обработанной водой пробы огнеупорной части футеровки при демонтаже электролизеров (как побочный продукт при переводе водорастворимого фторида натрия в раствор) было предложено использовать в составе сырьевой смеси для получения цементного клинкера. Для изучения возможности его использования нами были проведены исследования, целью которых являлось определение оптимального количества добавки в шихту кека выщелачивания и подбор параметров получения цементного клинкера из полученной сырьевой шихты.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кек выщелачивания после гидрометаллургической переработки усредненной пробы огнеупорной части отработанной футеровки имел следующий состав (по данным РФА), % масс.: С – 0,39; F – 3,49; Al – 22,59; Na – 2,61; Ca – 0,92; Si – 23,85; Mg – 0,32; Fe – 0,98; прочие – 44,85. Основными соединениями, присутствующими в исследуемой пробе, являются (по данным рентгеноструктурного

анализа), % масс.: муллит, нефелин, кристобалит, кварц, флюорит (рис. 2). Также в отдельных пробах были зафиксированы оксид алюминия, хиолит, тридимит, альбит.

Традиционно шихта для производства цементного клинкера состоит из, % масс.: от 70 до 80 карбонатные породы (известняк); от 15 до 25 глинистые породы (глины, мергели); от 3 до 5 корректирующие добавки (железосодержащий компонент). Применение огнеупорной части отработанной футеровки в качестве глинистой составляющей сырьевой шихты без какой-либо переработки ограничено из-за высокого содержания в ней щелочных металлов. Их суммарное содержание в цементном клинкере не должно превышать 1,2% (в пересчете на Na_2O) согласно ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия»⁵. Но при этом наличие фтора в отработанной футеровке снижает температуру обжига клинкера, тем самым уменьшая энергетические затраты.

Состав и свойства портландцементного клинкера предопределяется следующими характеристиками: химическим составом клинкера, значениями коэффициента насыщения (KH), силикатного (M_{SiO_2}) и глиноземного ($M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) модулей, содержанием основных клинкерных минералов.

Содержание оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах, % масс.: CaO – от 62 до 67; SiO_2 – от 20 до 24; Al_2O_3 – от 4 до 7; Fe_2O_3 – от 2 до 5; MgO, SO_3 и др. – от 1,5 до 4. Значение KH колеблется в пределах от 0,8 до 0,95, M_{SiO_2} – от 1,7 до 3,5, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – от 1,0 до 3,0. Величины KH и модулей определяют по следующим формулам:

$$\text{KH} = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2};$$

$$M_{\text{SiO}_2} = \frac{\text{SiO}_2}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)};$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3},$$

где CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 – содержание оксидов в клинкере, % масс.

⁵ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введ. 01.01.1987, оконч. срока действия 01.03.2021. М.: Изд-во стандартов.

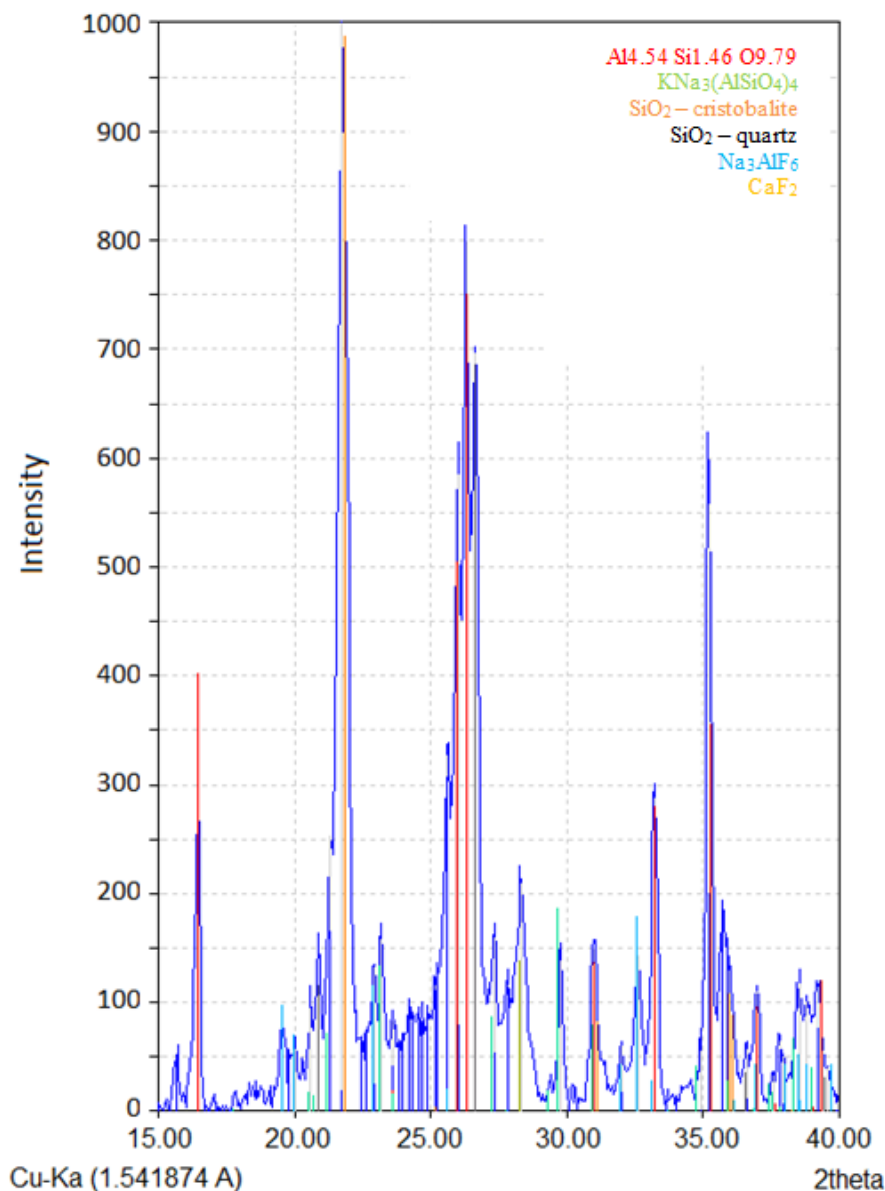


Рис. 2. Дифрактограмма образца кека выщелачивания
Fig. 2. Diffractogram of sample leach cake

Содержание основных клинкерных минералов в обычном клинкере колеблется в следующих пределах, % масс.: трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (алит) – от 40 до 60; двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (белит) – от 15 до 35; трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – от 4 до 14; четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – от 10 до 18.

Для подтверждения возможности применения в производстве цемента кека от обработанной водой огнеупорной отработанной футеровки нами был проведен эксперимент

по составлению собственной композиции сырьевой шихты (с добавкой кека выщелачивания) и ее обжигу в камерной печи типа СНОЛ 12/16 (Россия) для получения цементного клинкера. В качестве контрольного образца в этой же печи одновременно с исследуемой шихтой обжигалась стандартная сырьевая шихта ОАО «Ангарскцемент» (г. Ангарск, Иркутская область), используемая в настоящее время в производстве цемента.

Рекомендуемый состав сырьевой шихты готовился из извести, кека выщелачивания огнеупорной части ОФ и железосодержащего

песка. Химический состав кека выщелачивания (51,8% масс. SiO_2) не в полной мере соответствует составу глинистой составляющей сырьевой шихты, которая должна содержать 75% масс. SiO_2 . Для повышения силикатной составляющей в качестве корректирующей добавки использовался микрокремнезем (с содержанием SiO_2 в среднем 92% масс.) – пыль системы газоочистки производства кристаллического кремния АО «Кремний» ОК «РУСАЛ» (г. Шелехов, Иркутская обл.). Полученное соотношение кека выщелачивания и микрокремнезема – 3:4. То есть в нашей композиции сырьевой шихты глинистая составляющая представлена двумя видами техногенных материалов металлургического производства – кеком выщелачивания (от огнеупорной части отработанной футеровки демонтированных и отключенных на капитальный ремонт электролизеров производства алюминия) и микрокремнеземом (пыли системы газоочистки при получении металлургического кремния [24]).

Содержание компонентов в шихте рассчитывалось по традиционной методике путем задания значений KH и M_{SiO_2} . Расчет шихты заключается в определении соотношений между ее компонентами на основе химического состава сырьевых материалов и требуемых характеристик клинкера. Были заданы следующие величины: $\text{KH} = 0,9$ и $\text{M}_{\text{SiO}_2} = 2,3$. Было рассчитано соотношение между компонентами, % масс., соответствен-

но: известь – 82,90, кек выщелачивания – 5,90, микрокремнезем – 7,86, кварцевый песок – 3,34. Компоненты были измельчены в шаровой мельнице до крупности частиц -80 мкм, полученная мелкодисперсная шихта была увлажнена до 8% и спрессована в брикеты на ручном винтовом прессе ВП10М. Брикеты обжигались в печи совместно с контрольными образцами при технологических параметрах работы трубчатой вращающейся печи действующего цеха обжига ОАО «Ангарскцемент» (минуя зону сушки, поскольку шихта не содержит избытка влаги): от 100 до 800°C – 45 мин; от 800 до 1100°C – 50 мин; от 1100 до 1300°C – 10 мин; от 1300 до 1450°C – 20 мин.

Спеки клинкера измельчались на щековой дробилке, а затем на шаровой мельнице до крупности частиц -80 мкм, помол производился совместно с добавленным в количестве 5% масс. двухводным гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для предотвращения ложного схватывания. Из полученных цементов были подготовлены образцы для проведения испытаний по ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения»⁶ по определению различных характеристик в соответствии с ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»⁷. Результаты испытаний цементов (контрольного и с добавлением техногенных материалов) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики образцов полученных цементов и результаты испытаний

Table 2. Characteristics of received cements samples and test results

Характеристики, ед. изм.	Вид образца	
	с добавлением техногенных материалов	контрольный
Истинная плотность, г/см ³	3,0	3,03
Насыпная плотность, г/см ³	1,085	1,100
Тонкость помола: остаток на сите 0,08, %	13,8	13,1
Нормальная густота, % масс.	28,50	25,75
Начало схватывания, мин	220	200
Конец схватывания, мин	430	470
Коэффициент водоотделения, %	28,1	29,0
Предел прочности на сжатие в продолжительности 28 сут (средний результат по испытаниям трех образцов), МПа	29,6	29,8

⁶ГОСТ 310.1-76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения. Введ. 01.01.1978. М.: ИПК Изд-во стандартов.

⁷ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. Введ. 01.03.2002. М.: Изд-во МНТКС, 2002.

Проведенные исследования подтвердили возможность применения твердого остатка от водного выщелачивания фтора из огнеупорной части отработанной футеровки в качестве глинистой составляющей сырьевой шихты для получения цементного клинкера. В лабораторных условиях получен цемент, соответствующий марке ПЦ-300.

На заводах ОАО «Ангарскцемент» из шихты (контрольный образец) обычно получают цемент марок ПЦ-400 и ПЦ-500. Снижение марки полученных цементов из шихты, содержащей техногенные материалы, обусловлено низким содержанием алита в клинкере, это связано с тем, что в камерной печи образцы обжигались в стационарном режиме, без обеспечения достаточного для взаимодействия контакта твердых частиц шихты при высокой температуре, которому шихта подвергается во вращающихся трубчатых

печах при перемешивании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований нами было определено предельное содержание оксидов щелочных металлов, которое не должно превышать 4,5% масс. (в пересчете на Na_2O) в кеке выщелачивания, чтобы его рекомендовать для производства цемента. Также было определено оптимальное содержание данной добавки в сырьевой шихте – от 5 до 12% – в зависимости от химического состава применяемой извести. В ходе проведенных исследований была рекомендована корректировка силикатной составляющей кека выщелачивания микрокремнеземом – для соблюдения необходимых значений коэффициента насыщения и модульных характеристик сырьевой шихты для производства цементного клинкера.

Список источников

1. Grjotheim K., Welch B. Aluminium smelter technology. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993. 260 p.
2. Solheim A., Skybakmoen E. The future of the Hall-Héroult technology // Цветные металлы и минералы: сб. докл. X Междунар. конгресса (г. Красноярск, 10–14 сентября 2018 г.). Красноярск, 2018. С. 300–309.
3. Бурдонов А. Е., Зелинская Е. В., Гавриленко Л. В., Гавриленко А. А. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия // Цветные металлы. 2018. № 3. С. 32–38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.
4. Зенкин Е. Ю., Гавриленко А. А., Немчинова Н. В. О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ БРАТСК» // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 3. С. 123–132. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.
5. Малышкин А. В., Рожнев А. Н. Переработка хвостов флотации угольной пены алюминиевого электролизера // Цветные металлы и минералы: сб. докл. X Междунар. конгр. (г. Красноярск, 10–14 сентября 2018 г.). Красноярск, 2018. С. 468–472.
6. Holywell G., Breault R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining // JOM. 2013. Vol. 65. P. 1441–1451. <https://doi.org/10.1007/S11837-013-0769-Y>.
7. Patrin R. K., Bazhin V. Yu. Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries // Metallurgist. 2014. Vol. 58. Iss. 7-8. P. 625–629. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9967-2>.
8. Sørli M., Øye H. Cathodes in aluminium electrolysis. 3rd edition. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2010. 662 p.
9. Yurkov A. Refractories for aluminum: electrolysis and the cast house. Cham; Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2015. 254 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11442-2>.
10. Каплан Ф. С., Аксельрод Л. М., Пучкелевич Н. А., Юрков А. Л. О выборе теплоизоляционных материалов для алюминиевых электролизеров // Новые огнеупоры. 2003. № 10. С. 26–33.
11. Суворов С. А., Скурихин В. В. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вермикулита // Новые огнеупоры. 2002. № 12. С. 39–44.
12. Куликов Б. П., Истомин С. П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: ООО «Классик Центр», 2004. 480 с.
13. Tschöpe K., Schoning Ch., Grande T. Autopsies of spent pot linings – a revised view // Light Metals. 2009. P. 1085–1090.
14. Сомов В. В., Немчинова Н. В., Пьявкина А. А. О способах утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 5. С. 155–161.
15. Zhao Xia, Ma Lei. Hazardous waste treatment for spent pot liner // Earth and Environmental Science: IOP Conference Series. 2018. Vol. 108. Iss. 4. P. 042023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/4/042023>.
16. Бажин В. Ю., Патрин Р. К. Современные способы переработки отработанной огнеупорной футеровки алюминиевого электролизера // Новые огнеупоры. 2011. № 2. С. 39–42.
17. Holywel G., Breault R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining //

JOM. 2013. Vol. 65. Iss. 11. P. 1441–1451. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0769-y>.

18. Сомов В. В., Немчинова Н. В., Корепина Н. А. Аналитические методы исследования образцов отработанной футеровки алюминиевого электролизера // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2017. Т. 10. № 5. С. 607–620. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-2017-10-5-607-620>.

19. Siljan O. J., Slagnes S., Sekkingstad A., Aarman S. Olivine-based refractories in potlinings of aluminium electrolysis // *Light Metals*. 2004. P. 405–411.

20. Прошкин А. В., Пингин В. В., Симаков Д. А. Анализ футеровки электролизера РА-300 // Цветные металлы Сибири: сб. докл. X Междунар. конгр. (г. Красноярск, сентябрь 2007 г.). Красноярск, 2007. С. 133–141.

21. Silveira B. I., Dantas A. E., Blasquez J. E., Santos R. K. P. Characterization of inorganic fraction of spent potlin-

ers: evaluation of the cyanides and fluorides content // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 89. Iss. 2-3. P. 177–183. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00303-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00303-X).

22. Бажин В. Ю., Власов А. А., Патрин Р. К. Утилизация техногенных отходов электролизного производства алюминия // *Безопасность жизнедеятельности*. 2010. № 9. С. 18–21.

23. Baranov A. N., Morenko A. V., Gavrilenko L. V. Gavrilenko A. A. Resource-saving processing technologies of salt slags on the bottom of aluminum electrolyzers // *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2011. Vol. 52. No. 4. P. 357–359. <https://doi.org/10.3103/S1067821211040031>.

24. Харисов В. М., Бельский С. С. Шихта для выплавки кремния // *Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. тр. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ*, 2018. С. 40–44.

References

1. Grjotheim K., Welch B. *Aluminium smelter technology*. Dusseldorf: Aluminium Verlag; 1993, 260 p.

2. Solheim A., Skybakmoen E. The future of the Hall-Héroult technology. *Tsvetnye metally i mineraly: sbornik dokladov X Mezhdunarodnogo kongressa = Non-ferrous metals & minerals: book of papers of the tenth international congress*. 10–14 September 2018, Krasnoyarsk. Krasnoyarsk; 2018, p. 300–309. (In Russ.).

3. Burdonov A. E., Zelinskaya E. V., Gavrilenko L. V., Gavrilenko A. A. Investigation of substantial composition of alumina-bearing material of aluminium electrolyzers for usage in primary aluminium technology. *Tsvetnye metally*. 2018;3:32–38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.

4. Zenkin E. Yu., Gavrilenko A. A., Nemchinova N. V. On «RUSAL Bratsk» JSC primary aluminum production waste recycling. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2017;21(3):123–132. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.

5. Malyshekin A. V., Rozhnev A. N. Processing of the aluminium electrolysis dust as a flotation waste. *Tsvetnye metally i mineraly: sbornik dokladov X Mezhdunarodnogo kongressa = Non-ferrous metals & minerals: book of papers of the tenth international congress*. 10–14 September 2018, Krasnoyarsk. Krasnoyarsk; 2018, p. 468–472. (In Russ.).

6. Holywell G., Breault R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining. *JOM*. 2013;65:1441–1451. <https://doi.org/10.1007/S11837-013-0769-Y>.

7. Patrin R. K., Bazhin V. Yu. Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries. *Metallurgist*. 2014;58(7-8):625–629. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9967-2>.

8. Sørli M., Øye H. *Cathodes in aluminium electrolysis. 3rd edition*. Dusseldorf: Aluminium-Verlag; 2010. 662 p.

9. Yurkov A. Refractories for aluminum: electrolysis and the cast house. Cham; Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer; 2015, 254 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11442-2>.

10. Kaplan F. S., Aksel'rod L. M., Puchkelevich N. A., Yurkov A. L. On the choice of thermal insulation materials for aluminum electrolysis cells. *Novye ognepory = Refractories and Industrial Ceramics*. 2003;10:26–33. (In Russ.).

11. Suvorov S. A., Skurihin V. V. High-temperature thermal insulation materials based on vermiculite. *Novye ognepory = Refractories and Industrial Ceramics*. 2002;12:39–44. (In Russ.).

12. Kulikov B. P., Istomin S. P. Aluminum production waste treatment. Krasnoyarsk: ООО «Klassik Cent»; 2004, 480 p. (In Russ.).

13. Tschöpe K., Schoning Ch., Grande T. Autopsies of spent pot linings – a revised view. *Light Metals*. 2009:1085–1090.

14. Comov V. V., Nemchinova N. V., Pyavkina A. A. On disposal methods of aluminum production spent pot lining. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2015;5:155–161. (In Russ.).

15. Zhao Xia, Ma Lei. Hazardous waste treatment for spent pot liner. In: *Earth and Environmental Science: IOP Conference Series*. 2018;108(4):042023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/4/042023>.

16. Bazhin V. Yu., Patrin R. K. Modern ways of processing waste refractory lining of an aluminum electrolyzer. *Novye ognepory = Refractories and Industrial Ceramics*. 2011;2:39–42. (In Russ.).

17. Holywell G., Breault R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining. *JOM*. 2013;65(11):1441–1451. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0769-y>.

18. Somov V. V., Nemchinova N. V., Korepina N. A. Analytical methods of researching the aluminium electrolysis cell fulfilled lining samples. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii = Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2017;10(5):607–612. (In Russ.). <https://doi.org/10.17516/1999-494X-2017-10-5-607-620>.

19. Siljan O. J., Slagnes S., Sekkingstad A., Aarman S.

Olivine-based refractories in potlinings of aluminium electrolysis. *Light Metals*. 2004;405-411.

20. Proshkin A. V., Pingin V. V., Simakov D. A. Analysis of the lining of the RA-300 electrolyzer. *Tsvetnye metally Sibiri: sbornik dokladov X Mezhdunarodnogo kongressa = Non-ferrous metals of Siberia: book of the reports*. September 2007, Krasnoyarsk. Krasnoyarsk; 2007, p. 133-141. (In Russ.).

21. Silveira B. I., Dantas A. E., Blasquez J. E., Santos R. K. P. Characterization of inorganic fraction of spent potliners: evaluation of the cyanides and fluorides content. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;89(2-3):177-183. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00303-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00303-X).

22. Bazhin V. Yu., Vlasov A. A., Patrin R. K. A utilization

placer waste disposal of aluminium smelters. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*. 2010;9:18-21. (In Russ.).

23. Baranov A. N., Morenko A. V., Gavrilenko L. V. Gavrilenko A. A. Resource-saving processing technologies of salt slags on the bottom of aluminum electrolyzers. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2011;52(4):357-359. <https://doi.org/10.3103/S1067821211040031>.

24. Harisov V. M., Bel'skij S. S. A mixture for smelting silicon. In: *Pererabotka prirodnogo i tekhnogenogo syr'ya: sbornik nauchnyh trudov = Processing of natural and man-made raw materials: book of the scientific papers*. Irkutsk: Irkutsk National Research Technical University; 2018, p. 40-44. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петровский Алексей Анатольевич,

кандидат технических наук,
доцент кафедры металлургии цветных металлов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия

Немчинова Нина Владимировна,

доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой металлургии цветных
металлов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия

Тютрин Андрей Александрович,

кандидат технических наук, доцент,
кафедра металлургии цветных металлов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия

Корепина Наталья Алексеевна,

кандидат филологических наук, доцент,
кафедра иностранных языков № 2,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия

Вклад авторов

Петровский А. А. провел эксперименты и обобщил полученные результаты. Немчинова Н. В. осуществляла научное руководство исследованиями. Тютрин А. А. оформил полученные результаты экспериментов и осуществил подбор списка литературных источников по тематике исследования. Корепина Н. А. провела анализ известных литературных данных по тематике исследований и общее редактирование текста.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey A. Petrovskiy,

Cand. Sci. (Eng.),
Engineer of the Research department,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia

Nina V. Nemchinova,

Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Head of the Department of Metallurgy of Non-ferrous
Metals,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia

Andrey A. Tyutrin,

Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Metallurgy of
Non-ferrous Metals,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia

Natalia A. Korepina,

Cand. Sci. (Philology), Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Foreign
Languages № 2,
Irkutsk National Research Technical University
83, Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia

Contribution of the authors

Petrovskiy A. A. conducted experiments and summarized the results. Nemchinova N. V. supervised the research. Tyutrin A. A. designed the experiment results and selected a list of references for the study. Korepina N. A. made the literature review on the research topic and edited the text of the article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 02.09.2022; одобрена после рецензирования 07.10.2022; принята к публикации 29.11.2022.

Information about the article

The article was submitted 02.09.2022; approved after reviewing 07.10.2022; accepted for publication 29.11.2022.